

XP-002291645

AN \*\*\*138:106431\*\*\* CA

TI Process for preparation of lithium adamantylates, adamantanols, and  
adamantyl esters

IN Kikukawa, Tadashi; Murai, Yoshihiro; Kaimasu, Taketoshi

PA Chemical Soft Kaihatsu Kenkyusho Y. K., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

|      | PATENT NO.     | KIND | DATE     | APPLICATION NO. | DATE     |
|------|----------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI   | JP 2003012579  | A2   | 20030115 | JP 2001-195705  | 20010628 |
| PRAI | JP 2001-195705 |      | 20010628 |                 |          |

OS MARPAT 138:106431

AB This invention pertains to prepn of CR1R2R3OLi, CR1R2R3OH, and  
CR1R2R3OCOR4 [wherein R1 and R2 = independently H, alkyl, or aryl; or R1  
and R2 together form a ring with the carbon atom attached; R3 =  
(cyclo)alkyl, alkenyl, or aryl; R4 = H, alkyl, alkenyl, or aryl]  
comprising reaction of ketone R1R2CO and lithium, followed by the addn. of  
R3-halo. For example, 2-adamantanone was treated with lithium in THF,  
followed by the addn. of Et bromide to afford 2-ethyl-2-adamantanol (65%).  
This method avoids the use of dangerous alkylolithium and low b.p. solvents  
to provide lithium alkoxides safely in high yields. Adamantyl esters can  
be used as resist materials in industry (no data).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12579

(P2003-12579A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テーマコード <sup>*</sup> (参考) |
|---------------------------|------|---------------|--------------------------|
| C 0 7 C 29/38             |      | C 0 7 C 29/38 | 4 H 0 0 6                |
| 35/23                     |      | 35/23         |                          |
| 35/27                     |      | 35/27         |                          |
| 35/29                     |      | 35/29         |                          |
| 35/37                     |      | 35/37         |                          |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

|           |                              |          |  |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2001-195705 (P2001-195705) | (71) 出願人 | 599063583<br>株式会社ケミカルソフト開発研究所<br>京都府京都市下京区大宮通松原下る西門前<br>町426番地-808 |
| (22) 出願日  | 平成13年6月28日 (2001.6.28)       | (72) 発明者 | 菊川 正<br>京都府京都市下京区大宮通松原下る西門前<br>町426-808 株式会社ケミカルソフト開発<br>研究所内      |
|           |                              | (72) 発明者 | 村井 義洋<br>大阪府東大阪市西上小阪3-29   |
|           |                              | (74) 代理人 | 100081536<br>弁理士 田村 巖  |

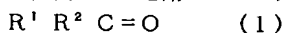
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムアルコキシド類の製造法並びにこれを用いたアルコール類及びエステル類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 危険性の高いアルキルリチウム及び低沸点有機溶媒を使用することなく、カルボニル化合物とハロゲン化炭化水素の混合物を低引火点溶媒中で金属リチウムを加えアルキルリチウムを発生させながらカルボニル化合物との反応を起こし、リチウムアルコキシドを安全かつ効率良く合成する優れた方法を提供する。

【解決手段】 溶媒中に、カルボニル化合物 (1) 及び金属リチウムを加え、これにハロゲン化炭化水素 (2) を加え、反応させてリチウムアルコキシド (3) を得ることを特徴とするリチウムアルコキシド (3) の製造法、及びこれを用いたエステルの製造方法。

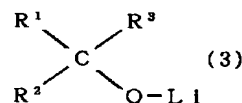


(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。)



(式中、 $R^3$  はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。Xはハロゲン原子を示す。)

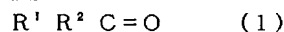
【化1】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は上記に同じ。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】 溶媒中に、カルボニル化合物（１）及び金属リチウムを加え、これにハロゲン化炭化水素（２）を加え、反応させてリチウムアルコキシド（３）を得ることを特徴とするリチウムアルコキシド（３）の製造法。

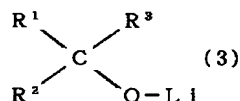


(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。)



(式中、R<sup>3</sup> はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。Xはハロゲン原子を示す。)

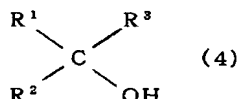
【化1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は上記に同じ。)

【請求項２】 リチウムアルコキシド（３）と水を反応させてアルコール（４）を得ることを特徴とするアルコール（４）の製造方法。

【化2】



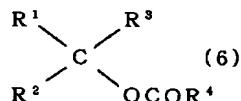
(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。 $R^3$  はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。)

【請求項3】 リチウムアルコキシド(3)と酸ハロゲン化物(5)を反応させてエステル(6)を得ることを特徴とするエステル(6)の製造方法。



(式中、R<sup>4</sup> は水素、アルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、Yはハロゲン原子を示す。)

【化3】



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。 $R^3$  はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。 $R^4$  は上記に同じ。)

【請求項４】 溶媒中に、カルボニル化合物（１）及び金属リチウムを加え、これにハロゲン化炭化水素（２）

(2)

特開2003-12579

2

を加え、金属リチウムが溶解した時点で酸ハロゲン化物(5)を加えて反応させてエステル(6)を得ることを特徴とするエステル(6)の製造方法。

【請求項5】 脂環式炭化水素基が

### (1) アダマンタン及びその誘導体

## (2) ノルボルナン及びその誘導体

### (3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体

#### (4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体

(5) トリシクロ〔5, 2, 1, 0<sup>2</sup>・<sup>5</sup>〕デカン及び

## 10 その誘導体

#### (6) ビシクロヘキサン及びその誘導体

(7) スピロ〔4, 4〕ノナン及びその誘導体

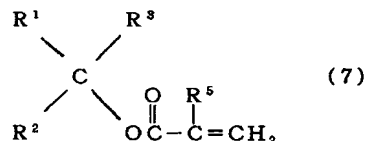
(8) スピロ〔4, 5〕デカン及びその誘導体

から選ばれる1種である請求項1～4に記載の製造方法。

【請求項6】 カルボニル化合物（1）が2-アダマンタノンである請求項1又は4に記載の製造方法。

【請求項7】 酸ハロゲン化物(5)が(メタ)アクリル酸クロライドであり、エステルが下記エステル(7)である請求項3又は4に記載の製造方法。

【化4】



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。 $R^3$  はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。 $R^5$  は水素又はメチル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムアルコキシド類の簡易な製造法並びにこれを用いたアルコール類及びエステル類の簡易な製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】集積度の高い次世代LSI（大型集積回路）作成に必要な新しいタイプのレジスト素材として嵩高い脂肪族または脂環族置換基を持つ3級アルコールのアクリル酸またはメタアクリル酸エステルが注目され、多数の試作レジストが合成されている。中でも2-アルキル-2-アダムンチルメタアクリレートはその優れた性能から次世代レジストの最右翼とみなされている。しかしこれら試作レジスト素材は研究室レベルの精密有機合成手法で作られ、そのままでは工業的大量生産への適用が不可能で緊急の課題として新しい工業的生産手法の開発が待たれていた。一方各種3級アルコール類及びエステル類は医薬・農業・高分子などと関連する合成化学

3

工業の分野でも素材としての潜在的需要が大きく、その安全かつ経済的な製法が待たれていた。

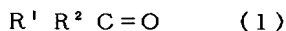
【0003】

【発明が解決しようとする課題】3級アルコール及びそのエステル合成の原料となるリチウム3級アルコキシドは相当するカルボニル化合物にアルキルリチウムを付加させることにより得られる。この反応は一般に予めハロゲン化炭化水素と金属リチウムをエーテル等の溶媒中で反応させて生成するアルキルリチウムの溶液にカルボニル化合物を加える方法が行われてきた。しかしながらアルキルリチウムは自然発火性の高い物質であり、かつ溶媒のジエチルエーテルは低引火点物質で、かかる溶液を大量に使用する工業的規模での反応は多大の危険を伴い実質的には実施困難もしくは不可能である。この難点を克服するため高引火点溶媒（例えばTHF、ジグライム、ジオキサン、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等）中でのアルキルリチウム溶液の合成も試みられてきたが、反応の進行が緩慢でかつこれら溶媒中でのアルキルリチウムは安定性が低く実用上多くの問題点を含むとともに自然発火性というアルキルリチウム本来の危険性を回避できるものではなかった。

【0004】本発明の課題は、危険性の高いアルキルリチウム及び低沸点有機溶媒を使用することなく、カルボニル化合物とハロゲン化炭化水素の混合物を低引火点溶媒中で金属リチウムを加えアルキルリチウムを発生させながらカルボニル化合物との反応を起こし、リチウムアルコキシドを安全かつ効率良く合成する優れた方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は溶媒中に、カルボニル化合物（1）及び金属リチウムを加え、これにハロゲン化炭化水素（2）を加え、反応させてリチウムアルコキシド（3）を得ることを特徴とするリチウムアルコキシド（3）の製造法に係る。



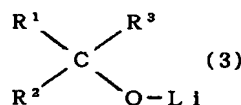
（式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。）



（式中、 $R^3$  はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。Xはハロゲン原子を示す。）

【0006】

【化5】



（式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は上記に同じ。）

【0007】また本発明はリチウムアルコキシド（3）

(3)

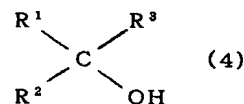
特開2003-12579

4

と水を反応させてアルコール（4）を得ることを特徴とするアルコール（4）の製造方法に係る。

【0008】

【化6】



【0009】（式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。 $R^3$  はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。）

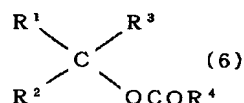
【0010】また本発明はリチウムアルコキシド（3）と酸ハロゲン化物（5）を反応させてエステル（6）を得ることを特徴とするエステル（6）の製造方法に係る。



（式中、 $R^4$  は水素、アルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、Yはハロゲン原子を示す。）

【0011】

【化7】



【0012】（式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。 $R^3$  はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。 $R^4$  は上記に同じ。）

【0013】また本発明は溶媒中に、カルボニル化合物（1）及び金属リチウムを加え、これにハロゲン化炭化水素（2）を加え、金属リチウムが溶解した時点で酸ハロゲン化物（5）を加えて反応させてエステル（6）を得ることを特徴とするエステル（6）の製造方法に係る。

【0014】本発明者は金属リチウムのハロゲン化炭化水素との反応とカルボニル化合物の還元反応との反応性の相違に着目、鋭意研究を展開、適切な反応条件でカルボニル化合物の還元縮合を伴わず、ハロゲン化炭化水素からアルキルリチウムが優先的に発生し、本発明の反応が選択的に進行することを確認した。更に驚くべきことに共存するカルボニル化合物がハロゲン化炭化水素とリチウムの反応を促進し、従来困難とされてきた高引火点の安全な溶媒中でも反応が容易に進行することを発見するに至った。

【0015】本発明は従来技術の問題点をすべて解決し、発火性、高引火性の試薬・溶媒を使用することなく、リチウムアルコキシドを安全かつ効率的に大量合成

50

5

する方法を提供するものである。更に本発明で生成するリチウムアルコキシドは、移送することなく同一反応容器内で酸ハロゲン化物と反応させるエステル化法の適用で各種アルコールのエステル、中でもこのエステル化法が得意とする高高い置換基を持つ3級アルコールのエステル類を効果的に工業生産することが可能となった。特に本発明はレジスト工業界懸案の2-アルキル-2-アダマンチルメタアクリレート類またはアクリレート類の安全かつ効率的な大量生産の道を開いた点で、その工業的意義は非常に大きい。また本発明のリチウムアルコキシドの水和による各種アルコール類の合成法も有機合成中間体の安全な製造法としてその意義深いものである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明において溶媒としては、テトラヒドロフラン（THF）、ブチルエーテルが好ましいが、その他としてイソプロピルエーテル、ジオキサン等も使用でき、更に工業的な使用を除外し実験室スケールであれば、勿論エーテルを使用することもできる。

【0017】カルボニル化合物（1）としては、例えば  $R^1 R^2 C=O$  （1）

（式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基を示し、または両者と炭素原子で脂環式炭化水素基を形成してもよい。）で表される化合物を例示できる。ここでアルキル基としては、炭素数1～4のメチル、エチル、プロピル、ブチル等を例示できる。アリール基としては、フェニル、トリル、ナフチル等を例示できる。また脂環式炭化水素基としては、例えば（1）アダマンタン及びその誘導体、（2）ノルボルナン及びその誘導体、（3）バーヒドロアントラセン及びその誘導体、（4）バーヒドロナフタレン及びその誘導体、（5）トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,5</sup>]デカン及びその誘導体、（6）ビスシクロヘキサン及びその誘導体、（7）スピロ[4.4]ノナン及びその誘導体、（8）スピロ[4.5]デカン及びその誘導体から誘導される脂環式炭化水素基を例示できる。

【0018】これらカルボニル化合物の代表例としては、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ペンツアルデヒド、ベンゾフェノン、2-アダマンタン、カンファー等を例示できる。

【0019】本発明において、ハロゲン化炭化水素

（2）としては、例えば  $R^3-X$  （2）

（式中、 $R^3$  はアルキル基、アルケニル基、アリール基またはシクロアルキル基を示す。Xはハロゲン原子を示す。）で表される化合物を例示できる。ここでアルキル基としては、炭素数1～4のメチル、エチル、プロピル、ブチル等を例示できる。アルケニル基としては炭素数2～3のビニル、アリル、プロベニル等を例示できる。アリール基としては、フェニル、トリル、ナフチル

(4)

特開2003-12579

6

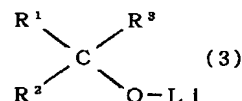
等を例示できる。シクロアルキル基としてはシクロヘキシル、シクロオクチル等を例示できる。ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等を例示できる。

【0020】ハロゲン化炭化水素（2）の代表例としては、例えばメチルブロマイド、エチルブロマイド、プロピルブロマイド、イソプロピルブロマイド、n-ブチルブロマイド、イソブチルブロマイド、sec-ブチルブロマイド、t-ブチルブロマイド、シクロヘキシルブロマイド、フェニルブロマイド、アリルブロマイド、2-プロベニルブロマイド、これらの相当するクロライド、アイオダイド等を例示できる。

【0021】本発明において溶媒中に、カルボニル化合物及び金属リチウムを加えた段階では、該金属リチウムは溶媒に溶解しないが、これにハロゲン化炭化水素を、好ましくは滴下しながら加えていくと、アルキルリチウムを発生させながら、カルボニル化合物との反応が進行してリチウムアルコキシドを生成させながら金属リチウムは溶解していく。そして全ての金属リチウムが溶解した時点で反応は完結し、リチウムアルコキシドが得られる。反応は約-50～20℃で、約3～8時間程度で行うのがよい。リチウムアルコキシドは下記の式で表される。

【0022】

【化8】



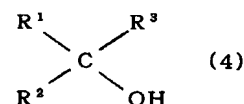
（式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は上記に同じ。）

【0023】得られたリチウムアルコキシドは例えば濾過後濃縮することにより単離することもできるが、通常はそのまま次の反応に供するのが好ましい。

【0024】例えば該リチウムアルコキシドを水と反応させれば、相当するアルコール（4）が得られる。水はリチウムアルコキシドに対して、1当量以上使用するのがよい。反応は約0～25℃で、約30分～3時間程度で行うのがよい。アルコールの単離は水処理後適当な有機溶媒で抽出、乾燥後溶媒を濃縮除去することにより行うことができる。

【0025】

【化9】



（式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は上記に同じ。）

【0026】また該リチウムアルコキシドを酸ハロゲン化物（5）と反応させれば、エステル（6）が得られる。

$R^4 COY$  （5）

50

(5)

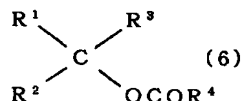
特開2003-12579

7

(式中、 $R^4$  は水素、アルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、 $Y$  はハロゲン原子を示す。)

【0027】

【化10】



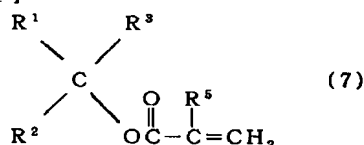
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は上記に同じ。)

【0028】ここで  $R^4$  のアルキル基としては、炭素数 1~4 のメチル、エチル、プロピル、ブチル等を例示できる。アルケニル基としては炭素数 2~3 のビニル、アリル、プロペニル等を例示できる。アリール基としては、フェニル、トリル、ナフチル等を例示できる。 $Y$  のハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等を例示できる。

【0029】酸ハロゲン化物 (5) の代表例としては、例えばアセチルククロライド、プロピオニルククロライド、アクリロイルククロライド、メタアクリロイルククロライド、ベンゾイルククロライド、これらの相当するブロマイド、アイオダイド等を例示できる。酸ハロゲン化物として (メタ) アクリル酸ククロライドを用いた場合は、下記エステル (7) が得られる。

【0030】

【化11】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は上記に同じ。 $R^5$  は水素又はメチル基を示す。)

【0031】酸ハロゲン化物はリチウムアルコキシドに対して、1~1.5当量程度使用するのがよい。反応は約-50~-25℃で、約1~8時間程度で行うのがよい。本発明の好ましい態様においては、溶媒中に、カルボニル化合物 (1) 及び金属リチウムを加え、これにハロゲン化炭化水素 (2) を好ましくは滴下しながら加えていくと、アルキルリチウムを発生させながら、カルボニル化合物との反応が進行してリチウムアルコキシドを\*

8

\*生成させながら金属リチウムは溶解していく。金属リチウムが溶解した時点で酸ハロゲン化物 (5) を加えて反応させるとエステル (6) が容易に得られる。反応は約-20~-15℃で、約1~12時間程度で行うのがよい。エステルの単離は反応混合物中に水を加え続けて  $NaHCO_3$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $NaOH$  等の水溶液を加えた後、適当な有機溶媒抽出、乾燥続いて濃縮することにより行うことができる。

【0032】得られたエステル (6) としては、例えばエチルアセテート、プロピルアセテート、イソプロピルアセテート、*t*-ブチルアセテート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、イソプロピルプロピオネート、*t*-ブチルプロピオネート、2-メチル-2-アダムンチルメタアクリレート、2-エチル-2-アダムンチルメタアクリレート、ブチルベンゾエート等を例示できる。

【0033】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明について説明するが、何らこれらに限定されるものではない。

【0034】実施例1

4つ口フラスコに、40mlのTHFを入れ、これに3g (0.02mol) の2-アダムンタノン及び0.313g (0.045mol) の金属リチウムを加える。アルゴン雰囲気下、攪拌しながらエチルプロピドを滴下していくと、リチウムが溶解しはじめる。2.1ml (0.028mol) の金属リチウムを加えた時点でリチウムが完全に溶解した。この間反応温度は-25℃に保った。反応時間は2時間15分であった。得られた2-エチル-2-アダムンタノンのリチウムアルコキシドを水と反応させたところ、2-エチル-2-アダムンタノールが得られ、これにより化合物の同定を行った。収率は58%であった。得られた2-エチル-2-アダムンタノールのマススペクトルデータを図1に示す。

【0035】実施例2~5

反応温度は-20℃、-15℃、-10℃、-5℃に変えた以外は実施例1と同様にして、2-エチル-2-アダムンタノンのリチウムアルコキシド及び2-エチル-2-アダムンタノールを得た。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

| 実施例 | 反応温度 (℃) | 反応時間   | 収率 (%) |
|-----|----------|--------|--------|
| 1   | -25      | 2時間15分 | 58     |
| 2   | -20      | 1時間58分 | 65     |
| 3   | -15      | 1時間45分 | 48     |
| 4   | -10      | 1時間40分 | 45     |
| 5   | -5       | 1時間38分 | 39     |

【0037】実施例6

THFの代わりに、ジブチルエーテルを用いて、反応温度を25℃に維持した以外は実施例1と同様にして2-

エチル-2-アダムンタノンのリチウムアルコキシド及び相当するアルコールを得た。収率は41%であった。

【0038】実施例7~16

(6)

特開2003-12579

9

10

エチルブロマイドの代わりに、表2に示すハロゲン化炭化水素を用いて、反応温度を $-15^{\circ}\text{C}$ に維持した以外は実施例1と同様にして2-置換-2-アダマンタノンのリチウムアルコキシド及び相当するアルコールを得た。\*

\* 結果を表2に示す。

【0039】

【表2】

| 実施例 | ハロゲン化炭化水素化合物 | 反応時間   | 収率 (%) |
|-----|--------------|--------|--------|
| 7   | n-プロピルブロマイド  | 4時間4分  | 60.0   |
| 8   | イソプロピルブロマイド  | 4時間37分 | 66.7   |
| 9   | n-ブチルブロマイド   | 3時間11分 | 54.5   |
| 10  | s-ブチルブロマイド   | 3時間41分 | 47.4   |
| 11  | t-ブチルブロマイド   | 2時間52分 | 16.7   |
| 12  | イソブチルブロマイド   | 2時間57分 | 79.6   |
| 13  | シクロヘキシルブロマイド | 2時間58分 | 52.4   |
| 14  | フェニルブロマイド    | 2時間51分 | 16.7   |
| 15  | アリルブロマイド     | 2時間39分 | 47.4   |
| 16  | 1-プロベニルブロマイド | 4時間4分  | 76.2   |

## 【0040】実施例17

4つ口フラスコに、40mlのTHFを入れ、これに3g(0.02mol)の2-アダマンタノン及び0.313g(0.045mol)の金属リチウムを加える。アルゴン雰囲気下、攪拌しながらエチルブロマイドを滴下していくと、リチウムが溶解しはじめる。2.1ml(0.028mol)の金属リチウムを加えた時点でリチウムが完全に溶解した。この間反応温度は $-25^{\circ}\text{C}$ に保った。次いで、この系にメタアクリロイルクロライド2.3g(0.022mol)を徐々に加え12時間反応させた。この間反応温度は $-20^{\circ}\text{C}$ に保った。反応混合物にメタノール1mlを加え1時間攪拌後食塩水を加え続いて重曹水を加え6時間攪拌する。THF層を乾燥、濃縮後得られた結晶をヘキサンにて加温下溶解し再結を行うと純粋な2-エチル-2-アダマンチルメタアクリレートが収率38%で得られた。得られた2-エチル-2-アダマンチルメタアクリレートのマススペクトルデータを図2に示す。

## 【0041】実施例18~20

反応温度を $-10^{\circ}\text{C}$ 、 $0^{\circ}\text{C}$ 及び $20^{\circ}\text{C}$ に維持した以外は実施例17と同様にして2-エチル-2-アダマンチルメタアクリレートを得た。それぞれの収率は42%、35%、28%であった。

## 【0042】実施例21

THFの代わりに、ジブチルエーテルを用いて、反応温度を $15^{\circ}\text{C}$ に維持した以外は実施例17と同様にして2-エチル-2-アダマンチルメタアクリレートを得た。収率は38%であった。

【0043】

20 【発明の効果】本発明はリチウムアルコキシド類の簡易な製造法並びにこれを用いたアルコール類及びエステル類の簡易な製造方法を提供する。すなわち本発明の方法によれば、危険性の高いアルキルリチウム及び低沸点有機溶媒を使用することなく、カルボニル化合物とハロゲン化炭化水素の混合物を低引火点溶媒中で金属リチウムを加えアルキルリチウムを発生させながらカルボニル化合物との反応を起こし、リチウムアルコキシドを安全かつ効率良く合成することができる。また本発明によれば、工業的に使用可能な高沸点溶媒を用いて、高収率で2-エチル-2-アダマンチルメタアクリレートのようなレジスト材料として極めて有用なエステル化合物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

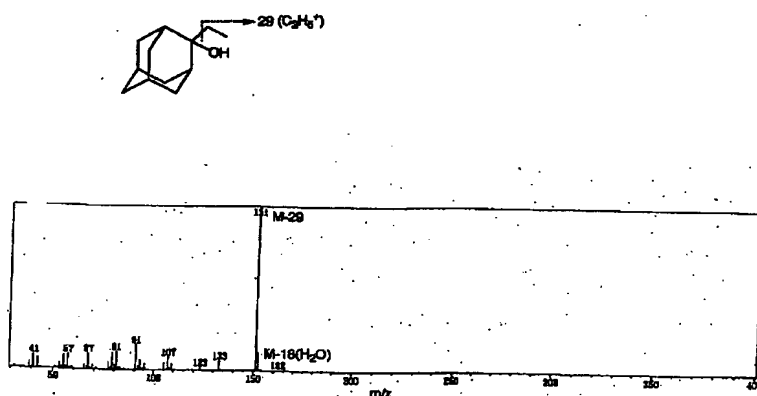
【図1】 2-エチル-2-アダマンタノールのマススペクトルデータである。

【図2】 2-エチル-2-アダマンチルメタアクリレートのマススペクトルデータである。

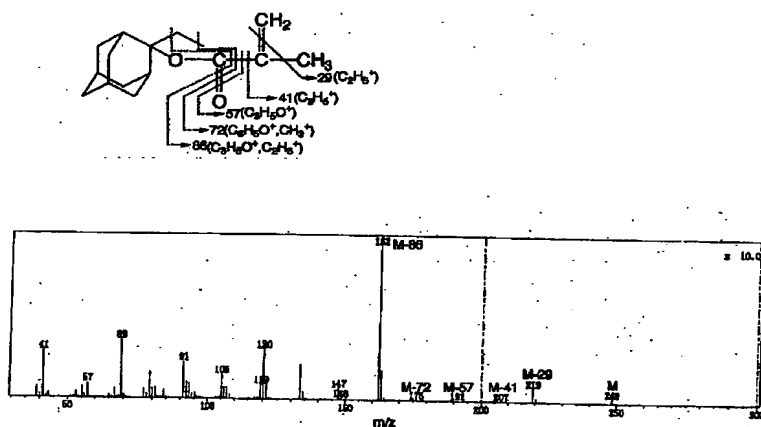
(7)

特開2003-12579

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 7 C 35/46  
67/14  
69/54

識別記号

F I

C 0 7 C 35/46  
67/14  
69/54

キーワード (参考)

B

(72)発明者 貝増 武俊

京都府京都市下京区大宮通松原下る西門前  
町426-808 株式会社ケミカルソフト開発  
研究所内

F ターム (参考) 4H006 AA02 AC41 AC48 BD21 KA14